

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-256308

(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int.Cl.

C07D201/04
B01J 21/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-055563

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.1999

(72)Inventor : WOLFGANG HOELDERICH
GEORG PHILIPP HEITMANN
GERD DAHLHOFF(54) SOLID CATALYST FOR PRODUCING EPSILON-CAPROLACTAM AND PRODUCTION OF
EPISILON-CAPROLACTAM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject inexpensive lactam excellent in activity and useful for nylon, or the like, according to a vapor-phase Beckmann rearrangement reaction by using a silicon oxide treated with a specific acidic aqueous solution.

SOLUTION: A silicon oxide treated with (C) an acidic aqueous solution at pH 1-6, preferably pH 1.5-3 is used as (A) a solid catalyst when producing ϵ -caprolactam from (B) cyclohexanone oxime using the component A under vapor-phase reactional conditions. The above silicon oxide is preferably amorphous silica and the above acidic aqueous solution is preferably an inorganic acid, especially one kind selected from the group consisting of hydrochloric acid, hydrofluoric acid, sulfuric acid and nitric acid, especially the hydrochloric acid. The silicon oxide preferably has a vicinal silanol. The catalyst is preferably obtained by mixing, e.g. the component A with the component C, carrying out the refluxing at about 20-100° C temperature for about 1-50 h, then filtering the component A, washing the resultant component A with deionized water, or the like, and drying the washed solid catalyst at about 100° C for about 1-10 h.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256308

(P2000-256308A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 7 D 201/04		C 0 7 D 201/04	4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/08		B 0 1 J 21/08	Z 4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-55563

(22) 出願日 平成11年3月3日 (1999.3.3)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 ヴァルフガング ヘルデリッヒ

ドイツ連邦共和国 フランケンタール マ
ンハイマー シュトラーセ 18

(72) 発明者 ゲオルグ フィリップ ハイトマン

ドイツ連邦共和国 ハインスベルグ シュ
ヴィンバートシュトラーセ 30

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ϵ -カプロラクタムの製造用固体触媒およびそれを用いてなる ϵ -カプロラクタムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 気相反応条件下にシクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造する方法において、廉価で入手しやすい固体触媒を用いる ϵ -カプロラクタムの製造方法及びそのための固体触媒を提供する。

【解決手段】 非晶質シリカ等の酸化ケイ素を塩酸、フッ酸、硫酸及び硝酸からなる群より選ばれた少なくとも1種であってpHが1~6である酸性水溶液で処理して得られる固体触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気相反応条件下に固体触媒を用いてシクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造する方法において、固体触媒として pH が 1～6 である酸性水溶液で処理してなる酸化ケイ素を用いることを特徴とする ϵ -カプロラクタムの製造方法。

【請求項 2】 固体触媒として pH が 1.5～3 である酸性水溶液で処理してなる酸化ケイ素を用いることを特徴とする請求項 1 記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

【請求項 3】 酸化ケイ素が非晶質シリカであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

【請求項 4】 酸性水溶液が無機酸の水溶液であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

【請求項 5】 無機酸が塩酸、フッ酸、硫酸及び硝酸からなる群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

【請求項 6】 酸が塩酸であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

【請求項 7】 酸化ケイ素がビシナルシラノールを有することを特徴とする気相反応条件下にシクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造するための固体触媒。

【請求項 8】 反応系に炭素数 6 以下の脂肪族あるいは脂環族アルコールを共存させることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の ϵ -カプロラクタムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体触媒存在下、気相状態のシクロヘキサノンオキシムのベックマン転位反応による ϵ -カプロラクタムの製造用固体触媒およびこれを用いてなる ϵ -カプロラクタムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ϵ -カプロラクタムはナイロン等の重要な原料であり、現在、工業的には発煙硫酸または濃硫酸を使ってシクロヘキサノンオキシムを液相においてベックマン転位させる方法で主として製造されている。この方法の欠点は硫酸を中和するためにアンモニアを必要とし、 ϵ -カプロラクタム 1 トン当たり約 1.7 トンの硫酸アンモニウムが副生することである。

【0003】 デュポン社がシクロヘキサノンオキシム蒸気を約 200℃～500℃の温度でシリカゲル等の触媒に流通させる方法を提案（米国特許第 2234566 号公報）して以来、望まれない副生成物である硫酸アンモ

ニウムの発生を避けるために、固体触媒の存在下でのシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応を達成するための数々の努力が払われてきた。

【0004】 これらに適用される固体触媒としては、例えば、ホウ酸触媒（ドイツ特許第 2641381 号公報、ドイツ特許第 1195318 号公報等）、シリカアルミナ触媒（英国特許第 831972 号公報）、固体リン酸触媒（英国特許第 881926 号公報）、結晶性ゼオライト触媒（ジャーナル オブ キャタリシス、6 巻、247 頁、1966 年、米国特許第 4359421 号公報、米国特許第 4709024 号公報）等が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これら触媒はそれぞれ優れた活性、選択性を有するものの触媒の製造方法が複雑であったり高価であることより、本発明者等は、廉価で入手しやすい固体触媒を見出すべく鋭意検討した結果、従来シクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応による ϵ -カプロラクタム生成には不満足な触媒活性しか示さないと考えられていた酸化ケイ素、通常、非晶質シリカに特定の処理を行う場合には、廉価で且つ 活性に優れた触媒となし得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は固体触媒の存在下、シクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応による ϵ -カプロラクタムを製造する方法において、固体触媒として pH が 1～6 である酸性水溶液で処理してなる酸化ケイ素を用いることを特徴とする ϵ -カプロラクタムの製造方法を提供するものである。さらに本発明は酸化ケイ素がビシナルシラノールを有することを特徴とする気相ベックマン転位に使用するための固体触媒を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明方法を更に詳細に説明する。本発明方法の実施に際しては、気相ベックマン転位反応に固体触媒として pH が 1～6 である酸性水溶液で処理してなる酸化ケイ素を用いる。

【0008】 前記酸化ケイ素としては、通常、非晶質シリカ単独、あるいは非晶質シリカを含有する物質、具体例としては気相ベックマン転位反応に使用される公知の触媒構成物質、例えばゼオライトやシリカアルミナ等と非晶質シリカを混合してなる非晶質シリカ含有物質等が挙げられる。酸化ケイ素としては触媒としての適用時に酸化ケイ素であればよく、製造方法や前駆形態は特に問わない。それゆえ、市販の非晶質シリカの他、シリカゾルやシリカゲルなどを酸化ケイ素の前駆体として適用することもできる。

【0009】 非晶質シリカと混合して用いる他の物質がゼオライトの場合、これに使用し得るゼオライトとして

は、例えばMFI、MEL及びBEAが挙げられる。ゼオライトはSi/Me原子比が50またはそれ以上、好ましくは500以上である。ここでMeはB、Al、Ga、Fe、Ti及びZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属である。尚、Me/Si原子比は、原子吸光分析、蛍光X線分析及びその他方法により測定することができる。ゼオライトの製造方法は特に制限されるものではないが、例えばシリカ源、水、第4級アンモニウム化合物必要に応じて金属源の混合物をオートクレーブ中で水熱合成反応した後、得られた結晶を焼成し、アンモニウム塩等の水溶液でイオン交換し、乾燥し、次いで、得られた乾燥品に非晶質シリカの前駆体（例えば、シリカゾル）を添加混合した後、成形、乾燥する方法等が挙げられる。尚、非晶質シリカの添加量は、特に制限されるものではなく、廉価な触媒を供給することを主目的とする場合には、非晶質シリカ量を多量に、触媒としてのゼオライトの特性を生かす場合にはゼオライトを多量に用いればよく、具体的にはゼオライトに対し非晶質シリカの添加量は約0.1重量倍～約10重量倍である。

【0010】本発明において、酸化ケイ素の酸処理方法は、特に制限されるものではなく、処理対象物である酸化ケイ素全体が十分に酸性水溶液中で酸と接触できる方法であればよく、容器中に酸化ケイ素を投入し、次いでこの容器中に酸性水溶液を注ぎ、攪拌下に浸漬する方法、あるいはカラム等に充填した状態で酸性水溶液を通過させる方法等が挙げられる。より具体的な一方法としては、例えば非晶質シリカ等の酸化ケイ素を酸、好ましくは無機酸の水溶液と混合し、得られた混合物を温度約20℃～約100℃で約1時間～約50時間リフラックスした後、固体触媒を濾過し、脱イオン水により洗浄し、約100℃で約1～10時間乾燥する方法で行えばよい。無機酸としては塩酸、フッ酸、硫酸又は硝酸が挙げられ、就中、塩酸の使用が推奨される。酸のpHは約1～約6、好ましくは約1.5～約3、最適には約2である。酸のpHが約1より低い場合には、得られる固体触媒を気相ベックマン転位反応に適用した時、シクロヘキサノンオキシムの転化率が低下する傾向にある。酸のpHが約6より高い場合には、得られる固体触媒を気相ベックマン転位反応に適用した時、ε-カプロラクタムの選択率が低下する傾向にある。

【0011】酸処理に付す酸化ケイ素は、粉末或いは触媒としての所望形状に成形した成形体のいずれであってもよい。また、担体上にこれら酸化ケイ素を被覆し触媒として適用してもよい。尚、本明細書において酸化ケイ素なる表現は特に断りのない限り非晶質シリカ単独および非晶質シリカとゼオライトの他、シリカ・アルミナ等の気相ベックマン転位反応用触媒として公知の触媒構成物質を混合した非晶質シリカ含有物質を包含するものである。

【0012】このようにして得られた酸処理後の酸化ケイ素は、通常の固体触媒と同様に、シクロヘキサノンオキシムの転位反応に供される。反応は通常公知の固定床方式または流動床方式の気相接触反応により行う。原料シクロヘキサノンオキシムは気体状態で触媒層に導入される。反応温度は通常約250℃～約450℃の範囲である。温度が約250℃未満の場合には、反応速度が十分ではなく、かつε-カプロラクタムの選択性も低下する傾向がある。一方、温度が約450℃を超えるとシクロヘキサノンオキシムの熱分解が無視できなくなり、ε-カプロラクタムの選択率が低下する傾向がある。特に、好ましい温度範囲は約300℃～約400℃である。また反応圧力は特に限定されるものではなく、通常約5kPa～約10MPa、好ましくは約5kPa～0.5MPaである。

【0013】原料シクロヘキサノンオキシムの空間速度は、通常WHSV=約0.1h⁻¹～約20h⁻¹、（すなわち触媒1kg当たりのシクロヘキサノンオキシムの供給速度が約0.1kg/h～約20kg/h）、好ましくは約0.2h⁻¹～約10h⁻¹の範囲から選ばれる。

【0014】またシクロヘキサノンオキシムの転位反応に際し、反応系にシクロヘキサノンオキシムとともに炭素数1～6の低級アルコールを共存させることも可能である。炭素数1～6の低級アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、n-アミルアルコール、n-ヘキサノール、等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。中でもメタノール、エタノールの使用が推奨される。低級アルコールを用いる場合、その存在量はシクロヘキサノンオキシムに対して重量比で、通常約0.1～約20倍が適当であり、好ましくは約0.2～約10倍の範囲がよい。これら低級アルコールの使用はε-カプロラクタムの選択率および触媒寿命に効果を示す。

【0015】反応混合物からのε-カプロラクタムの分離は、通常の方法で実施できる。例えば、反応生成ガスを冷却して凝縮させ、次いで抽出、蒸留あるいは晶析等により精製されたε-カプロラクタムを効率的に製造できる。

【0016】従来、酸化ケイ素（シリカ）はそのままでは十分な活性がなく、シクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応によるε-カプロラクタム製造用の固体触媒として適していないことが知られていた（Hoelderich, W.F., Roesler, J., Heitmann, G., Liebens, A.T., キャタリシス ツディ 37巻, 353頁, 1997年, 表4）。しかしながら、上記した如く、本発明者らは酸化ケイ素を希塩酸等の酸で処理する場合には、それをシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応用触媒として使用した場合、シクロヘキサノンオキシムの転

化率や ϵ -カプロラクタムの選択性が向上することを見出したものである。

【0017】この活性化作用が発現するメカニズムについては、非晶質シリカをpHが1～6である酸性水溶液で処理することにより、該非晶質シリカ表面のケイ素原子が一部取り除かれ、表面に多くの新しいシラノール基〔ビシナルシラノール (vicinal silanol)〕が生成することに起因するものとする。このことは、本発明者等が、酸で処理していない SiO_2 物質（比較例2で用いた非晶質シリカ）と、実施例2の酸処理した SiO_2 とをFT-IRで分析したところ、図1に示す如く、いずれのスペクトルにも、シリカ表面のシラノール基に関連する 3740 cm^{-1} 近傍に鋭いピークが見られるが酸処理を行った SiO_2 は、酸処理なしの SiO_2 には見られないビシナルシラノールを表す 3680 cm^{-1} 近傍に著しく大きなピークが見られることより、酸処理によるこのビシナルシラノールの発現が SiO_2 表面の新しい活性点となって触媒性能の向上に寄与しているものと考察する次第である。

【0018】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明は単に特定濃度の酸性水溶液で処理するという極めて簡単な操作で、従来シクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応による ϵ -カプロラクタムの製造用固体触媒としてはわずかな触媒活性しか示さないと考えられていた非晶質シリカを、廉価で且つ活性に優れた触媒となし得ることを見出したもので、その産業上の効果は極めて大なるものである。

【0019】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

【0020】比較例1

非晶質シリカ（商品名：D11-10、BASF社製）5gと1M塩酸100gとを混合し、得られた混合物を 100°C で24時間リフラックスすることによって酸処理した後、濾過して、シリカを得た。得られたシリカを*

	酸濃度	pH	転化率 (%)	選択率 (%)
比較例1	1 M	0	20.2	78.8
実施例1	0.1 M	1	28.9	77.9
実施例2	0.01 M	2	49.2	77.2
実施例3	0.001 M	3	45.7	68.2
実施例4	0.0001 M	4	27.3	64.2

【0025】比較例2

比較例1において、塩酸水溶液による処理を行わなかった以外は比較例1と同様にしてシクロヘキサノンオキシムの転位反応を行った。その結果、転化率は12.8%であり、選択率は65.4%であった。

【0026】実施例5

* 脱イオン水で洗浄し、 110°C で4時間乾燥し、固体触媒を得た。

【0021】このようにして得た固体触媒1.5gを内径6mmの管型反応器に充填し（高さ約40mm）、これにシクロヘキサノンオキシムに対し溶媒としてエタノールを9重量倍混合した溶液を予備蒸発器にて気化し、キャリアーガスと混合して、反応管に供給して反応させた。この時のシクロヘキサノンオキシムの空間速度WHSVは 0.33 h^{-1} であり、触媒層の温度（反応温度）は 300°C 、反応圧力は 10 kPa であった。反応生成物は液体窒素で冷却した低温トラップに捕集した後、解凍してガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、転化率は20.2%であり、選択率は78.8%であった。

【0022】尚、ここにシクロヘキサノンオキシムの空間速度WHSVは次式で算出し、またシクロヘキサノンオキシムの転化率および ϵ -カプロラクタムの選択率もそれぞれ次式で算出した。

$$\text{WHSV} (\text{hr}^{-1}) = \text{O} / \text{C}$$

$$\text{シクロヘキサノンオキシムの転化率 (\%)} = [(X - Y) / X] \times 100$$

$$\epsilon\text{-カプロラクタムの選択率 (\%)} = [Z / (X - Y)] \times 100$$

また、O、C、X、YおよびZはそれぞれ次の通りとおりである。

O = シクロヘキサノンオキシム供給速度 (kg / hr)

C = 触媒重量 (kg)

X = 供給した原料シクロヘキサノンオキシムのモル数

Y = 未反応のシクロヘキサノンオキシムのモル数

Z = 生成物中の ϵ -カプロラクタムのモル数

【0023】実施例1-4

比較例1において、酸処理時の酸濃度を表1に示す様に変えた以外は同様にして行った。その結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

実施例2において、酸処理の温度 100°C を 40°C に変えた以外は実施例2と同様にして行った。その結果、転化率は35.7%であり、選択率は70.5%であった。

【0027】実施例6

50 実施例2において、酸処理に用いた塩酸を硫酸に変えた

以外は実施例 2 と同様にして行った。その結果を表 2 に示す。

* 以外は実施例 2 と同様にして行った。その結果を表 2 に示す。

【0028】実施例 7

【0029】

実施例 2 において、酸処理に用いた塩酸を硝酸に変えた*

【表 2】

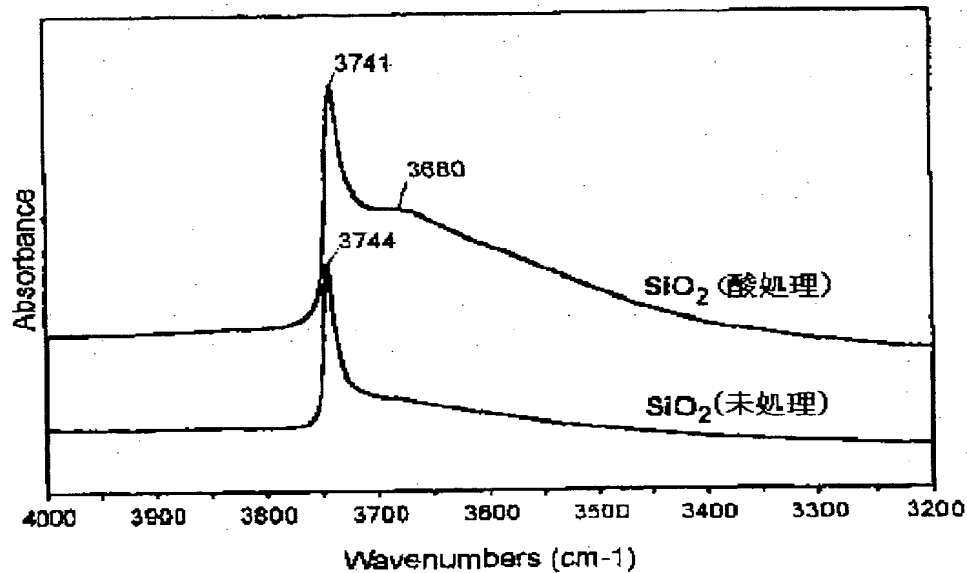
	酸	酸濃度	pH	転化率(%)	選択率(%)
実施例 6	H ₂ SO ₄	0.01M	1.7	29.8	77.3
実施例 7	HNO ₃	0.01M	2	29.8	80.4

【図面の簡単な説明】

10※素SiO₂(酸処理)と未処理の酸化ケイ素SiO₂(未処理)の

【図 1】 本発明方法の酸水溶液で処理した酸化ケイ※ FT-IR スペクトルを示す。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 ゲルト ダールホッフ
ドイツ連邦共和国 ベルグハイム ヘルマ
ンーラオツシュトラッセ 2

Fターム(参考) 4G069 AA01 AA08 AA15 BA02A
BA02B BA07B BB08A BB10A
BB12A CB38 CB41 CB59
CB67 DA06 EC26 FA08 FB49
FB77
4H039 CA42 CH90